



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07296372 A**(43) Date of publication of application: **10 . 11 . 95**

(51) Int. Cl.

**G11B 5/72**  
**G11B 5/66**  
**G11B 5/71**

(21) Application number: **06091210**(22) Date of filing: **28 . 04 . 94**(71) Applicant: **mitsubishi chem corp**

(72) Inventor: **SANO KEIICHIRO**  
**MURAYAMA HIDEKI**  
**SATO YOSHIHARU**

(54) **MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a magnetic recording medium excellent in lubricity and durability in which a lubricating layer can be preserved stably for a long term by enhancing the bonding strength between the lubricating layer and a carbonaceous protective film.

**CONSTITUTION:** A carbon protective film contains, on the surface thereof, 5-30atm% of nitrogen atom bonded with carbon atom. A lubricant layer comprises a

lubricant containing lubricant molecules having a carboxyl group at one end. The carbonaceous protective film is bonded, on the surface thereof, to the lubricant layer through electrostatic interaction. After the carbonaceous protective film is subjected, on the surface thereof, to plasma processing in an atmosphere containing ammonia gas, it is coated with a lubricant containing lubricant molecules having carboxyl group at one end thereof thus forming a lubricant layer where the lubricant is bonded to the surface of the carbonaceous protective film through electrostatic interaction.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-296372

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	5/72			
	5/66			
	5/71			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-91210	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月28日	(72) 発明者	佐野 桂一郎 神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地三菱 化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	村山 英樹 神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地三菱 化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	佐藤 佳晴 神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地三菱 化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 潤滑層と炭素質保護膜との結合性を高めることにより、潤滑層が長期にわたって安定に存在し、潤滑性および耐久性に優れた磁気記録媒体を提供する。

【構成】 炭素質保護膜表面が、炭素原子と結合している窒素原子を5原子%以上30原子%以下含有し、潤滑層が、一方の末端にカルボキシル基を有する潤滑剤分子を含む潤滑剤よりなり、炭素質保護膜表面と潤滑層とが静電相互作用により固着している磁気記録媒体であって、炭素質保護膜表面をアンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施したのち、一方の末端にカルボキシル基を有する潤滑剤分子を含む潤滑剤を塗布し、潤滑剤を炭素質保護膜表面と静電相互作用によって固着させた潤滑層を形成することにより製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】非磁性基板上に磁性層、炭素質保護膜、潤滑層が順次形成されてなる磁気記録媒体において、炭素質保護膜表面が、炭素原子と結合している窒素原子を 5 原子%以上 30 原子%以下含有し、潤滑層が、一方の末端にカルボキシル基を有する潤滑剤分子を含む潤滑剤よりなり、炭素質保護膜表面と潤滑層とが静電相互作用により固着していることを特徴とする磁気記録媒体

【請求項 2】非磁性基板上に磁性層、炭素質保護膜、潤滑層が順次形成されてなる磁気記録媒体の製造方法において、炭素質保護膜表面をアンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施したのち、一方の末端にカルボキシル基を有する潤滑剤分子を含む潤滑剤を塗布し、潤滑剤を炭素質保護膜表面と静電相互作用によって固着させた潤滑層を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、長期にわたり潤滑剤が安定に保持され、優れた耐久性を実現する磁気記録媒体に関する。この磁気記録媒体はコンピュータ、ワードプロセッサ、ファクシミリ等の電子機器の外部記憶装置に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】薄膜型磁気記録媒体は通常、磁性金属もしくはそれらの合金をメッキ、蒸着またはスパッタリング法等によって非磁性基板上に被着して製造される。実際の使用時においては磁気ヘッドと磁気記録媒体とが高速で接触摺動する。この結果、媒体は摩耗損傷を受けたり、磁気特性の劣化を起こしたりする。

【0003】この欠点を解決する方法として、磁性層上に保護膜や潤滑層を設けることによって接触摺動の際の静/動摩擦を極力低減し、耐摩耗性を上げることが提案され、実行されている。保護膜としては、炭素質膜、酸化物膜、窒化物膜及びホウ化物膜等が利用される。潤滑剤としては液体潤滑剤と固体潤滑剤があるが、一般には広く液体潤滑剤であるパーフルオロポリエーテル化合物がディスク表面に塗布されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】磁気記録媒体は、その使用時においてディスク媒体が停止状態から急速に回転加速され、これに伴い、浮上ヘッドスライダに浮力が与えられてヘッドは浮上する。使用後に電源が切断されるとディスク媒体を回転させているモータが停止し、ヘッドと媒体とが高速で接触を起こして摺動する。

【0005】動摩擦係数を低減するために液体潤滑膜を設けることは非常に有効であるが、液体潤滑膜を厚くしていくと、ヘッドとディスクとの間に液体潤滑剤の表面張力によるマイクロメニスカスが形成されて、吸着現象(sticking)が生じることが知られている。このため静摩

擦係数が増加し、往々にしてヘッドがディスクに貼付いたまま動作不能となることが指摘されている。

【0006】近年、面記録密度を高めるためにヘッドの低浮上化とディスクの回転速度の高速化が求められており、媒体基板はより平滑になる方向にある。基板を平滑にするに従い、液体潤滑剤ではヘッドとディスクの吸着現象が非常に発生し易くなるという深刻な欠点があり、また吸着を防ぐために膜厚を減ざると充分な耐久性が得られなくなるという問題がある。これらの現象を回避するためにはメニスカスを作らない固体の潤滑剤が望まれ、以前から高級脂肪酸やその金属塩等が提案されている。

【0007】しかしながらこれらの固体潤滑剤は、常温で固体状態が安定相であるため、ディスク上に塗布した場合に塗膜の一部が結晶化して凝集し易いという問題があった。特に基板が平滑化すると凝集の傾向は著しい。凝集の発生は被膜厚みの不均一化を引き起こし、ヘッドとディスクの間の直接接触の可能性を高め、またヘッド汚れの原因となったり、ヘッドの飛行不安定化の原因となる恐れがあるため、好ましくない。

【0008】また、ディスクの回転速度の高速化に伴い、遠心力によって潤滑剤が揮散していくという問題点がある。スピノフによる潤滑剤膜厚の減少は耐久性を低下させることになるので好ましくない。この凝集を防ぎ、スピノフを抑えるためには、潤滑剤分子を基板と有効に結合させ固着する必要がある。

【0009】潤滑剤分子と保護膜との相互作用を高めるために、保護膜表面にプラズマ処理、紫外線照射処理等を施すことによって表面を親水化することが提案されている。(たとえば、特開平 4-49522、平 4-114317 等)。しかし、上記問題点を解決するためには、このように親水化処理を施した表面に単に親水基を有する潤滑剤を塗布するだけでは不十分なことが本発明の過程で明らかになり、表面に存在する官能基と潤滑剤分子の官能基とが有効に相互作用を示すような組合せで用いることが重要である。

【0010】また、潤滑性能を損なわないためには、保護膜と潤滑剤分子とを適度な結合力で固着させることが好ましい。潤滑層分子の結合力を高める方策としては、例えばアルキルシランをポリマー化する方法が提案されている(特開平 2-103721、特開平 2-103722)。しかしながら、この方法による潤滑層はポリマー化され、保護膜と共有結合で固着されるため、分子の動きが抑制され、耐久性が不十分である。

【0011】このように、潤滑剤分子を固定化するにあたっては、その結合様式、結合力を適当なものにしないと、潤滑剤を固着化することが潤滑性能とトレードオフの関係となりかねない。本発明の目的は、平滑基板であっても潤滑剤のスピノフや凝集が起こることなく長期間優れた潤滑性を発現し、潤滑層が保護膜表面に安定に

保持される磁気記録媒体を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、非磁性基板上に磁性層、炭素質保護膜、潤滑層を順次積層してなる磁気記録媒体において、炭素質保護膜表面がアンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施されたのちに、一方の末端にカルボキシル基を有する潤滑剤分子を含有する潤滑剤を用いて形成された潤滑層を備えた磁気記録媒体により達成される。

【0013】以下、本発明のを更に詳細に説明する。図1は、本発明の磁気記録媒体の構成を示すものである。非磁性基板1上に磁性層2、炭素質保護膜3、潤滑層4が順次形成された磁気記録媒体において、一方の末端にカルボキシル基を有する潤滑剤分子が炭素質保護膜上に静電相互作用により固着していることを示している。

【0014】非磁性基板としては、通常アルミニウム合金板あるいはガラス基板が用いられるが、その他セラミックス基板、樹脂基板、炭素質基板等を用いることもできる。磁性層としては、例えばコバルトまたはCoP系合金、CoNiP系合金、CoNiCr系合金、CoNiPt系合金、CoCrPt系合金、CoCrPtTa系合金等のコバルト合金等の強磁性金属薄膜が用いられ、非磁性基板上に必要なに応じて下引層を設けたのち、無電解めっき法、電解めっき法、スパッタリング法、蒸着法等によって形成される。磁性層の膜厚としては磁気記録媒体として要求される特性により決定され、通常100~700Åである。

【0015】炭素質保護膜としては、例えば炭素質保護膜、水素化カーボン保護膜等があり、スパッタリング法、プラズマCVD法、イオンプレーティング法等により形成される。炭素質保護膜の膜厚としては通常50~500Å、好適には100~300Åである。炭素質保護膜表面は、アンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施されることによってアミノ基に修飾される。アンモニアガス含有雰囲気として、アンモニアガス単独、またはアンモニアガスとアルゴン、窒素等の希釈ガス等との混合ガスを用いることができる。プラズマ処理としては、二極対向電極を配したチャンバー内を $5 \times 10^{-5}$  Torr以下に真空排気したのちアンモニア含有ガスを導入し、圧力 $(10 \sim 200) \times 10^{-3}$  Torrで電極に直流電源または高周波電源を印加してプラズマを発生させる。処理時間は電極の面積、電極間距離、印加する電源のパワー、ガス圧力等に依存し、処理時間が短かすぎる場合は、炭素質保護膜と潤滑層とが十分な静電相互作用を形成するのに必要なアミノ基が形成されず、処理時間が長すぎる場合は、プラズマにより炭素質保護膜のエッチングが起り、炭素質保護膜が消失するので、通常20秒~2分が好ましい。

【0016】炭素質保護膜表面のアンモニアガス含有雰囲気下でのプラズマ処理によるアミノ基と潤滑剤の末端

官能基のカルボキシル基とが十分な静電相互作用により結合し、潤滑層が炭素質保護膜表面に固着され、また配向性のよい潤滑層構造をとるためには、該保護膜表面が炭素原子と結合している窒素原子の割合が5原子%以上必要である。炭素原子と結合している窒素原子の割合が高すぎると該保護膜の機械的強度が低下するので、炭素原子と結合している窒素原子の割合は30原子%以下であることが好ましく、更に好適には5原子%以上20原子%以下である。表面分析はXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)法により測定され、測定条件としては、X線源としてAl-K $\alpha$ 線、15KV-20mA、分析面積 $3 \times 4$  mm、取出角90度、分析深さ~50Åである。

【0017】炭素質保護膜表面をアンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施したのち、一方の末端にカルボキシル基を有する潤滑剤分子を含有する潤滑剤を塗布して潤滑層を形成する。プラズマ処理後、潤滑剤を塗布するまでの時間は特に制限はないが、通常1日以内に行うのが好ましい。潤滑剤としては、一方の末端にカルボキシル基を有し、分子内に長鎖分子骨格を有することが好ましい。例えば分岐鎖状または直鎖状の飽和または不飽和の高級脂肪族炭化水素鎖、芳香族残基やヘテロ原子を含む前記高級脂肪族炭化水素鎖、または前記高級脂肪族炭化水素鎖の一部または全部がポリエーテル鎖を形成している長鎖分子骨格など、潤滑作用を有するものであれば結合の種類によらず選択することができる。好ましくは炭素原子数が8以上、中でも12以上の長鎖分子骨格が好ましく用いられる。また、溶媒に対する溶解性の点から、単一の(すなわち、連続するメチレン-メチレン結合などの炭素-炭素結合からなる)直鎖アルキル基における炭素原子数は24以下が好ましい。

【0018】潤滑剤の固体表面への添着方法としては、潤滑剤をアルコール、ケトン、エーテル、エステル、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素等の有機溶媒に溶解し、浸漬法、スピンコート法、スプレー法、LB法等を用いることができる。図2はステアリン酸分子6がアンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施された炭素質保護膜上5に静電相互作用により固着する様子を示す概念図である。アンモニアガス含有雰囲気下でのプラズマ処理により、炭素質保護膜上はアミノ基に修飾され、ステアリン酸のカルボキシル基と静電相互作用により結合している。潤滑剤分子は疎水性部分を基板に対して上を向いて配向し、潤滑層全体の配向性が向上することとなり、理想的な潤滑層構造をとる。

【0019】潤滑層表面の、高感度反射FT-IR(Fourier Transfer-Infrared)スペクトルを測定し、アルキル鎖のCH<sub>2</sub>基由来の吸収強度とアルキル鎖先端のCH<sub>3</sub>基由来の吸収強度を解析することにより、潤滑剤分子が炭素質保護膜表面に対して垂直に配向していることが確認される。

## 【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

中心線平均粗さ (Ra) 30~80 Å のアルミニウム合金基板上にスパッタリング法によりクロム層 (1200 Å)、コバルト合金磁性層 (500 Å)、炭素保護膜 (200 Å) を順次形成した直径 3.5 インチの磁気ディスクを、二極対向電極を有する真空チャンバ中に入れ、 $5 \times 10^{-5}$  Torr 以下まで排気したのち、アンモニアガスを流量 10 SCCM で導入し、雰囲気圧力； $7 \times 10^{-2}$  Torr、電極：高周波電力、パワー密度； $0.4 \text{ W/cm}^2$  で印加し、40 秒間プラズマ処理を行った。

【0021】炭素質保護膜表面を XPS 分析法により、X 線源として Al-K $\alpha$  線、15KV-20mA、分析面積 3×4 mm、取出角 90 度で測定したところ、炭素原子と結合した窒素原子が 12 原子% 存在することが確認された。プラズマ処理後 1 時間以内にステアリン酸を 2 mmol/l の濃度で含むクロロホルム溶液を用いて浸漬法により、ディスク表面に厚さ 20 Å の潤滑膜を形成した。

【0022】潤滑層を形成したディスクについて、凝集性の試験を行った。凝集性の試験については、温度 25℃、湿度 40% の環境下にディスクを放置し、光学顕微鏡で凝集や結晶の発生を観察した。結果を表 1 に示す。

## 実施例 2

実施例 1 で得られたプラズマ処理を施した炭素保護膜を有するディスク表面に、プラズマ処理後 1 時間以内に、 $\beta$ -(N,N-ジオクタデシルアミノカルボニル)プロピオン酸を 2 mmol/l の濃度で含むクロロホルム溶液を用いて浸漬法によりディスク表面に潤滑層を形成した。

【0023】潤滑層表面の水に対する接触角は 101 度を示し、疎水性になっていることが確認された。また、潤滑層表面を FT-IR (RAS 法) により解析したところ、アルキル鎖の CH<sub>2</sub> 基由来の吸収とアルキル鎖先端の CH<sub>3</sub> 基由来の吸収が観測された。これより、アンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施すことによって形成された炭素保護膜表面のアミノ基と潤滑剤分子の一方の末端のカルボキシル基とが静電相互作用によって結合し、潤滑剤分子は疎水性部分を基板に対して上を向いて配向していることがわかる。実施例 1 と同様に凝集性の試験を行った結果を表 1 に示す。

## 【0024】実施例 3

実施例 1 で得られたプラズマ処理を施した炭素保護膜を有するディスク表面に、プラズマ処理後 1 時間以内に、ベヘン酸を 2 mmol/l の濃度で含むクロロホルム溶液を用いて浸漬法によりディスク表面に潤滑層を形成

し、実施例 1 と同様に凝集性の試験を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0025】比較例 1

実施例 1 と同様に炭素保護膜を形成したディスクにプラズマ処理を施さずに、ステアリン酸を 2 mmol/l の濃度で含むクロロホルム溶液を用いて浸漬法によりディスク表面に潤滑層を形成し、実施例 1 と同様に凝集性の試験を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0026】比較例 2

実施例 1 と同様に炭素保護膜を形成したディスクにプラズマ処理を施さずに、 $\beta$ -(N,N-ジオクタデシルアミノカルボニル)プロピオン酸を 2 mmol/l の濃度で含むクロロホルム溶液を用いて浸漬法によりディスク表面に潤滑層を形成した。

【0027】プラズマ処理を施さない炭素質保護膜表面を実施例 1 と同様の XPS 分析法により表面分析したところ、炭素原子と結合した窒素原子は検出されなかった。潤滑層表面の水に対する接触角は 68 度を示し、実施例 2 より疎水性は低いことが確認された。また、潤滑層表面を FT-IR (RAS 法) により解析したところ、アルキル鎖の CH<sub>2</sub> 基由来の吸収のみ観測され、アルキル鎖先端の CH<sub>3</sub> 基由来の吸収は観測されず、これより、アルキル鎖の配向性は低く、アルキル鎖が様々な方向を向いた状態となっていることがわかる。実施例 1 と同様に凝集性の試験を行った結果を表 1 に示す。

## 【0028】

## 【表 1】

	潤滑層膜厚	凝集 (25℃, 40%RH)
実施例 1	20 Å	なし (30 日以上)
実施例 2	28 Å	なし (30 日以上)
実施例 3	27 Å	なし (30 日以上)
比較例 1	19 Å	あり (1 日以下)
比較例 2	25 Å	あり (1 日以下)

【0029】本発明の実施例 1~3 の潤滑層はいずれも比較例の潤滑層に比べ凝集が抑制されていることが確認された。比較例 1~2 より、炭素保護膜にプラズマ処理を施さずに、一方の末端のみにカルボキシル基を有する潤滑剤を塗布しても潤滑層は保護膜に固着せず、甚だしく凝集を発生してしまう。

【0030】炭素質保護膜表面はアンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施すことによりアミノ基で修飾され、アミノ基と効果的に静電相互作用による結合を形成する一方の末端にカルボキシル基を有する潤滑層を設

7

けることで、効果的に炭素質保護膜と潤滑層を固着させることができる。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、平滑基板を用いても潤滑剤分子がスピノフや凝集を起こさずに安定に保持され、潤滑性を損なうことなく優れた走行性を発現することから、長年月の使用に対しても優れた耐久性を有する磁気記録媒体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の磁気記録媒体の概念断面図である。

【図2】本発明の磁気記録媒体の潤滑システムの構成原

8

理を例として、アンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施した炭素質保護膜上に、ステアリン酸を潤滑剤として用いて示した概念図である。

【符号の説明】

1・・・非磁性基板

2・・・磁性層

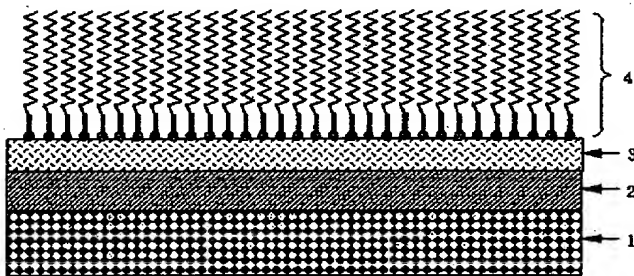
3・・・炭素質保護膜

4・・・潤滑層

5・・・アンモニアガス含有雰囲気下でプラズマ処理を施した炭素質保護膜

6・・・ステアリン酸分子

【図1】



【図2】

